

β -Phenylmilchsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, ist sehr zersetzlich. Daher konnte das Brucinsalz nur 5 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt werden, um allzu grosse Verluste zu vermeiden. Die zurückgewonnene Säure zeigte $[\alpha]_D = -0.16^\circ$.

Wir hatten schon in der vorläufigen Mittheilung aus einander gesetzt, dass wir für unsere Versuche α -Oxysäuren in's Auge gefasst hätten, weil bei diesen erfahrungsgemäss der Platzwechsel der Radicale am α -Kohlenstoffatom leicht erfolgt. Die analoge Umwandlung anderer racemischer Säuren durch Erhitzen mit Alkaloïden scheint nur sehr schwer einzutreten. So blieben Methyl-äthyl-essigsäure, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, bei 20-stündigem Erhitzen mit Brucin auf $180-185^\circ$ und Methyl-benzyl-essigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, bei 14-stündigem Erhitzen mit Strychnin auf circa 200° völlig inactiv. Auch α -Methoxyphenyl-essigsäure (Methyläther-mandelsäure), $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$, zeigte nach 10-stündigem Erhitzen mit Brucin auf $150-160^\circ$ noch keine Spur von Activität, wohl aber erwies sie sich nach 18-stündigem Erhitzen mit Strychnin auf die gleiche Temperatur als schwach rechtsdrehend. Die specifische Drehung betrug $+0.32^\circ$.

581. P. Jannasch: Ueber die Trennung von Chlor und Brom in saurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd.

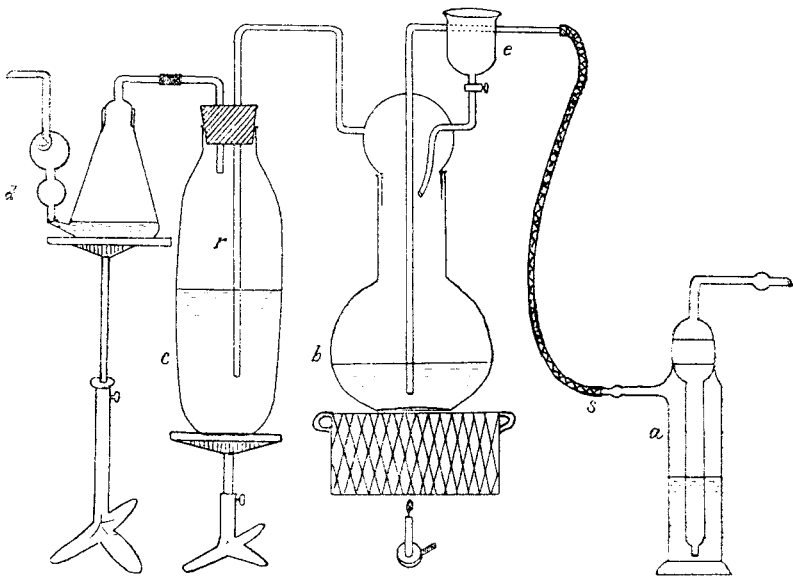
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. October 1906.)

In einer vorläufigen Mittheilung dieses Jahrganges der Berichte, S. 196, machte ich auf die bequeme, quantitative Isolirung des Jods aus seinen Jodiden neben Bromiden und Chloriden durch Erhitzen ihrer essigsäuren Lösung mit Wasserstoffsperoxyd aufmerksam und sprach gleichzeitig, gestützt auf eine Reihe von Versuchen, die Möglichkeit einer Scheidung des Broms von Chlor auf gleicher Grundlage in freie Schwefelsäure enthaltender Lösung aus. Die Fortsetzung dieser Arbeit ergab sehr bald, dass eine quantitative Trennung von Brom und Chlor durch Wasserstoffsperoxyd in erster Linie von der Concentration der vorhandenen Schwefelsäure abhängig sei. Waren hier die Lösungen zu verdünnt, so vermochte selbst ein ungewöhnlicher Ueberschuss an Wasserstoffsperoxyd, das Brom in der Kochhitze nur sehr unvollständig zu isoliren, und bei einer allzugrossen Verdünnung blieb die Reaction so gut wie ganz aus. Einen wesentlichen Unterschied zeigten aber die mit viel Schwefelsäure versetzten Lösungen, bei denen Wasserstoffsperoxyd das Brom schon in der Kälte in reichlicher Menge befreite.

Es bedurfte freilich noch zahlreicher Proben, diejenigen Concentrationsverhältnisse festzustellen, bei welchen auch alles Brom abgeschieden wurde.

Allein es versagte nunmehr die zur Trennung des Broms von Chlor vorgenommene Destillation im Dampfstrome vollkommen, da die Wasserdämpfe auch erhebliche Quantitäten Salzsäure mit über-rissen. Ich musste daher dieses sonst übliche Verfahren bei Seite lassen und versuchte dafür die Trennung in einem Kohlensäurestrome bei blosser Erwärmung des Bromidkolbens auf einem schwach kochenden Wasserbade, was unmittelbar zu brauchbaren Resultaten führte. Am geeignetsten hierzu bewährte sich mir der im Nachstehenden abgebildete und in seiner Handhabung beschriebene Apparat:



Ein aus einem Kipp'schen Apparat entwickelter Kohlensäurestrom geht zuerst aus zwei mit Wasser beschickten Wascheylindern von der Form *a* durch den ca. 400 ccm fassenden Kolben *b*, worin sich das Halogengemisch in 25 ccm Wasser gelöst befindet. Die Hauptvorlage *c* enthält eine mit 10 ccm concentrirtem Ammoniak versetzte Lösung von 5 g reinem Hydrazinsulfat in 250–300 g Wasser. Entsprechende Mengen derselben benutzt man vorher zur Fällung der damit verbundenen drei Einschlifkölbchen, wovon die Abbildung nur das eine derselben zeigt. Man achte darauf, dass sich nur die unterste Kugel *d* höchstens zu $\frac{3}{4}$ ihres Volumens anfüllt, wozu etwa 12–15 ccm Absorptions-Flüssigkeit erforderlich sind, weil sonst Spritztropfen in das darüber liegende Knierohr gelangen können. Um jedes Ueberspritzen überhaupt unmöglich zu machen, liess ich die Kölbchen mit einem besonderen

Tropfenfänger versehen, eine praktische Einrichtung, welche sich ausgezeichnet bewährte. Hat man den ganzen Apparat aufgestellt, so giesst man zunächst durch *e* ein abgekühltes Gemisch von 25 ccm concentrirter Schwefelsäure + 15 ccm Wasser und schliesslich 30 ccm 6–8-proc. Wasserstoffsperoxyd (aus Merck'schem 30-proc. Präparat), das continuirliche Hineinfließen der Flüssigkeit durch zartes Ansaugen vom dritten, mit einem langen Kautschukschlauch versehenen Kölbchen aus unterstützend. Jetzt setzt man den nicht langsam zu nehmenden Kohlensäurestrom in Gang, bringt das Wasser im Eisentopf schleunigst zum Sieden vermittelt einer vollen Bunsen-Flamme, die man danach sofort durch einen Mikrobrenner ersetzt, der zweckmässig gleich von Anfang an unter dem Wasserbade mitbrannte. Die stark rothbraun gefärbte, Bromdämpfe ausstossende Flüssigkeit verliert die Hauptmenge der Letzteren ziemlich rasch, und man erhitzt im Gasstrome am Ende noch so lange bis eine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat, wozu durchschnittlich $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden genügen. Man löscht nun die Wasserbadflamme, öffnet den Hahn bei *e*, zieht den Schlauch bei *a* ab, entfernt *c* und spült alle Vorlageflüssigkeiten in ein geräumiges Becherglas, das noch festgehaltene Rohr *r* durch Abspritzen, Luftenblasen bei *s* und mehrmaliges Eintauchen in ein mit Wasser gefülltes, schmales Reagensglas für sich reinigend. Die gesammelten Flüssigkeiten versetzt man mit 25 ccm concentrirter Salpetersäure und fällt unmittelbar hierauf die darin befindliche Bromwasserstoffsäure durch Zufügung einer Lösung von 1–1.5 g Silbernitrat. Der so erzielte Niederschlag zeigt die normalen Eigenschaften des reinen Silberbromids. Die Flüssigkeit aus *b* braucht nur stark (auf mindestens 500 ccm) verdünnt und mit 10 ccm concentrirter Salpetersäure sauer gemacht zu werden, bevor man sie in gleicher Art mit der Silberlösung fällt. Es erfolgt jetzt Erhitzung der Fällungen auf dem Wasserbade (bei Fliesspapierunterlage zum Schutz der Gläser) bis zur Klärung, Filtration durch kleinere Filter, Trocknen der herausgenommenen und mit der Spitze nach oben auf flache Porzellanschälchen gestellten Filter u. s. f.

Zur Festlegung der methodischen Grundlagen wurden zuerst 0.3650 g reines Natriumchlorid in der angegebenen Weise mit dem obigen Schwefelsäuregemisch und 30 ccm Wasserstoffsperoxyd (hier nur 7-procentiges, 1:2 Wasser) $\frac{3}{4}$ Stdn. im Kohlensäurestrom destillirt, wobei nicht die leiseste Färbung der Flüssigkeit durch etwa frei werdendes Chlor auftrat und ebenso wenig irgend welche Nebelbildung in *c* zu bemerken war. Die nachherige Prüfung der angesäuerten Vorlageflüssigkeit (mit 1 g Hydrazinsulfat, 300 g Wasser und 5 ccm Ammoniak zur Chlorabsorption beschickt) mit Silberlösung lieferte nicht die geringste Silberchloridtrübung.

Auf der anderen Seite gaben 0.4094 g trocknes und reines käufliches Kaliumbromid unter Benutzung des oben vorgeschriebenen stärkeren 7-procentigen Wasserstoffsperoxyds 0.6423 g $\text{AgBr} = 0.2733$ g Br (Theorie = 0.2748), also Diff. = 0.0015 g Br = 0.37 pCt. zu wenig, während die rückständige Flüssigkeit in *b* nach dem Verdünnen, An-

säuern mit Salpetersäure und Zugabe von Silberlösung anfangs klar blieb und sich erst nach einiger Zeit opalisirend trübte, welche Trübung aber nicht wägbare war. Zur ungefähren Beurtheilung des Mengenverhältnisses einer derartigen Fällung versetzte ich eine gleichvolumige Silberlösung mit einem Bürettentropfen stark verdünnter Salzsäure, welche Niederschlagstrübung bereits undurchsichtig erscheint. Wahrscheinlich enthielt das zur Analyse benutzte Bromkalium noch Spuren von Chlorkalium.

Analyse 1. $0.3175 \text{ g NaCl} + 0.3139 \text{ g KBr} = 0.6314 \text{ g angewandte Substanz}$ lieferten $= 0.4895 \text{ g AgBr} = 0.2083 \text{ g Br}$ (Theorie $= 0.2107 \text{ g}$) $= 32.99 \text{ pCt. Br}$ (Theorie $= 33.37 \text{ pCt.}$) und $0.7838 \text{ g AgCl} = 0.1938 \text{ g Cl}$ (Theorie $= 0.1924 \text{ g}$) $= 30.69 \text{ pCt.}$ (ber. 30.47 pCt.).

Analyse 2. $0.3086 \text{ g NaCl} + 0.3012 \text{ g KBr} = 0.6098 \text{ g angewandte Substanz}$ gaben $= 0.4688 \text{ g AgBr} = 0.1995 \text{ g Br}$ (Theorie $= 0.2022 \text{ g}$) $= 32.72 \text{ pCt. Br}$ (ber. $= 33.16$) und $0.7578 \text{ g AgCl} = 0.1874 \text{ g Cl}$ (Theorie $= 0.1870 \text{ g}$) $= 30.73 \text{ pCt. Cl}$ (ber. $= 30.67 \text{ pCt.}$).

Analyse 3. $0.2129 \text{ g NaCl} + 0.3974 \text{ g KBr} = 0.6103 \text{ g angewandte Substanz}$ gaben $= 0.6226 \text{ g AgBr} = 0.2650 \text{ g Br}$ (Theorie $= 0.2667 \text{ g}$) $= 43.42 \text{ pCt. Br}$ (ber. $= 43.70 \text{ pCt.}$) und $0.5238 \text{ g AgCl} = 0.1295 \text{ g Cl}$ (Theorie $= 0.1290 \text{ g}$) $= 21.22 \text{ pCt. Cl}$ (ber. $= 21.14 \text{ pCt.}$).

Die mitgetheilten Analysen weisen vollkommen zufriedenstellende Werthe auf. Das Brom ist stets ein wenig zu niedrig gefunden worden, was aber nicht daher rührt, dass kleinste Mengen desselben bei dem Chlor zurückbleiben, sondern vornehmlich an den zunächst unvermeidlichen kleinen Unvollkommenheiten von Apparat und Verfahrensart liegt, wie Benutzung eines Kautschukstöpsels für die I. Hauptvorlage, mechanische Verluste etc.¹⁾. Auch darf man sich bei der Wägung des Bromsilbers nicht lediglich mit der Regenerirung der Filterasche durch Salpetersäure und Bromwasserstoff begnügen, sondern muss stets den Gesamtniederschlag im Porzellantiegel mit Brom-Königswasser behandeln, will man nicht etwaige, garnicht unbedeutende Verluste erleiden. — Auf die Gegenwart einer ganz bestimmten grösseren Menge von Schwefelsäure kommt es in erster Linie an, und hierüber werde ich zur Feststellung der Reactionsgrenzen noch eine Reihe besonderer Versuche anstellen, desgleichen zu ermitteln suchen, ob erhebliche Verschiedenheiten im Substanzgemenge die Reaction zu beeinträchtigen im Stande sind, was die Vorversuche bereits negirten. Auf eine mehr oder minder grosse Menge von Wasserstoffsperoxyd

¹⁾ Eine Bildung wägbarer Mengen von Bromsäure habe ich bei Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung auf Bromide niemals beobachtet. Das Wasserstoffsperoxyd unterscheidet sich hierin wesentlich von dem Persulfat, welches zu Folge seiner reichlichen Ozonentwicklung in hohem Maasse zu dieser störenden Nebenreaction disponirt.

scheint es weniger anzukommen, beziehungsweise wohl nur insofern, als damit gleichzeitig der Verdünnungsgrad der Schwefelsäure zusammenhängt. Abgesehen von dem wissenschaftlichen Interesse, dass auf dem alleinigen Wege starker Concentrationsunterschiede im Säuregehalt der Lösungen die gleichen chemischen Effecte für das Jod und das Brom erzielt werden können, besitzt die Wasserstoffsuperoxyd-Halogenentrennung noch den grossen praktischen Vortheil des ausschliesslichen Arbeitens in einer farblosen Flüssigkeit, wodurch sich sowohl Anfang- wie End-Punkt der Zersetzung des Halogenids besser und sicherer kennzeichnet, was bei der früheren Permanganatmethode¹⁾ nicht der Fall ist. Ausserdem erfolgt die Vertreibung des freien Broms aus seiner Lösung durch Kohlensäure bei der Temperatur des Wasserbades in so glatter Weise, dass ich auch bei der Permanganatmethode zur Trennung von Brom und Chlor (a. a. O.) die schwieriger regulirbare Dampfstromdestillation durch das obige leichtere Verfahren zu ersetzen gedenke. — Ueber die Ausführung der neuen Wasserstoff-superoxydmethode bei Gegenwart aller drei Halogene werde ich in einer besonderen Abhandlung das Nähere berichten.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, October 1906.

582. Franz Feist: Ueber gebromte γ -Pyrone und ihre Hydroperbromide.

(Eingegangen am 22. October 1906.)

Vor kurzer Zeit berichteten Hantzsch und Denstorff²⁾: »Ueber die Anlagerung von Halogenen und Perhalogenwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen«, und zwar wurde von ihnen bei sieben³⁾ solchen Verbindungen mit ätherartigem oder mit Keton-Sauerstoff die Bildung derartiger »Molekularverbindungen« theils durch Isolirung der Additionsproducte, theils indirect auf dem Wege kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung ihrer Lösungen constatirt. — Was nun die Bildung von »Hydroperhaloiden« bei γ -Pyrone anbelangt, so war hierüber das Wesentliche bereits vor der Arbeit von Hantzsch und Denstorff bekannt. Einmal haben Collie und Tickle⁴⁾ —

¹⁾ Siehe meinen Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Auflage, S. 393 und 401.

²⁾ Ann. d. Chem. 349, 1—44 [1906].

³⁾ Es sind dies: Diäthoxydinaphtostilben, dessen Dibromid, Dixanthylen, Dimethylpyron, Dibenzalacetone, Monoanisal- und Dianisal-Aceton.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 77, 1115.